第 51 卷 第 8 期 2015 年 8 月 第920-924页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.8 Aug. 2015 pp.920-924

超超临界锅炉用HR3C钢的σ相析出行为研究*

王 慧 程从前 赵 杰 杨 鸷

(大连理工大学材料科学与工程学院, 大连 116023)

摘 要 利用OM, SEM和TEM研究了一种超超临界用HR3C钢 在700和750 ℃长期时效至2000 h过程中σ相的析出行为, 借助相计算方法探究了影响σ相析出的因素. 结果表明, HR3C钢在700和750 ℃时效1000 h就有不规则块状第二相在晶界析出, 且随时效时间延长而增多和粗化; EDS分析表明该相主要含Fe和Cr, 结合SAED的分析结果最终确定其为σ-Fe-Cr金属间化合物; 通过相计算方法对初始态HR3C钢进行分析认为, 显微组织或相结构等差异可能是影响后续σ相析出行为的原因.

关键词 HR3C钢, 时效, σ相, 相计算方法, 显微组织

中图法分类号 TG142.73 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)08-0920-05

STUDY ON σ PHASE PRECIPITATION OF HR3C STEEL USED IN ULTRA-SUPERCRITICAL BOILER

WANG Hui, CHENG Congqian, ZHAO Jie, YANG Zhi

School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023

Correspondent: ZHAO JIE, professor, Tel: (0411)84709076, E-mail: jiezhao@dlut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51171037 and 51134013)

Manuscript received 2015-01-08, in revised form 2015-05-20

ABSTRACT HR3C steel is a new type of austenitic heat-resistant steel which has been widely used for super-heater and re-heater tubes in the ultra-supercritical (USC) boiler. The mechanical properties of HR3C steel were dependent on the stability of the microstructure, particularly the large amount of precipitates formed during service. The precipitation of σ phase in HR3C steel during long-term aging for 2000 h at temperature of 700 and 750 ℃ was investigated by OM, SEM and TEM. The phase calculation method was applied to understand the factors influencing the precipitation. After 1000 h of the aging duration, irregular mass second phase was found to precipitate at the grain boundary, followed by the subsequent increasing and coarsening with time. The constituent elements of the phases were determined as Fe and Cr through SEM equipped with EDS. Further SAED analysis results led to the confirmation that these phases were basically σ-FeCr compound. Combined with the prediction made through New PHACOMP method, the microstructure or phase structure in initial state may affect the subsequent precipitation behavior.

KEY WORDS HR3C steel, aging, σ phase, phase computation, microstructure

通过提高超临界(SC)、超超临界(USC)机组锅炉蒸汽参数改善火电厂发电效率, 节约煤炭资源, 保护环境, 是未来火电建设的主要发展方向. HR3C钢是在TP310H奥氏体不锈钢基础上添加N和Nb元素研制出来的. 因其具有良好的高温力学性能、耐腐蚀性能及优异的工艺性能, 成为超超临界电站锅炉过热器和再热器管的首选材料[1~6].

在超超临界工作环境下, HR3C钢长期服役过程中第二相的析出行为是国内外都比较关注的. Bai等[6]研究指出, HR3C钢在650 ℃时效300 h过程中, 主要是$M_{23}C_6$相在晶界和孪晶界上快速析出, 随着时效时间的延长, 会有*MX*颗粒的进一步析出和长大; Wang等[7]指出, $M_{23}C_6$相的尺寸比Z相(CrNbN)更易受时效时间和温度的影响, 认为$M_{23}C_6$的粗化是

* 国家自然科学基金项目51171037和51134013资助
收到初稿日期: 2015-01-08, 收到修改稿日期: 2015-05-20
作者简介: 王 慧, 女, 1990年生, 硕士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00028

HR3C钢长期时效过程中高温屈服强度下降的主要原因; Sandström等[8]分析了HR3C钢中Nb(C, N)的析出强化作用. 目前, 关于HR3C钢中σ相析出问题的研究尚比较少见. 文献 [9,10] 指出, HR3C钢在长时间蠕变阶段σ相的析出受到抑制; 殷尊等[11]对运行25000 h后的HR3C钢进行压扁实验发现其明显脆化, 并将材料脆化原因归结为晶界$M_{23}C_6$向M_6C型碳化物转变的结果; 本课题组的前期工作[12]从住友HR3C钢在750 ℃时效500 h的微结构分析中发现NbCrN和$M_{23}C_6$等相, 并通过萃取粉末的X射线衍射(XRD)谱发现σ-FeCr相, 结合透射电镜(TEM)中的能谱(EDS)确定晶界$M_{23}C_6$内出现的新相可能是高Cr的σ相, 但是并没有给出更准确的结构性分析.

本工作针对HR3C钢中σ相析出问题, 主要分析了HR3C钢在750 ℃时效过程中的析出相构成, 借助基于d电子合金理论的新相计算方法预测σ相的析出倾向, 并探究了影响σ相析出行为的因素, 为HR3C钢在USC机组中长期服役运行状态的评估提供依据.

1　实验方法

实验材料为外径45 mm, 壁厚7 mm的未使用过的HR3C钢管材, 该管材在约1093 ℃进行过固溶处理. X射线荧光光谱分析(XRF)测得其化学成分(质量分数, %)为: Fe 53.26, Cr 24.91, Ni 19.78, Mn 1.30, Nb 0.39, Si 0.32, S 0.006, P 0.029. 从HR3C钢管上通过电火花线切割切取试样. 在SX-5-12型高温厢式电阻炉中进行时效处理, 时效温度为700和750 ℃, 时效时间分别为500, 1000和2000 h, 将时效后的试样从电阻炉中取出进行空冷. 对不同热处理状态的HR3C钢(包括固溶态)进行机械研磨、抛光预处理, 表面腐蚀. 腐蚀液选取: 固溶态和时效2000 h的HR3C钢选用稀释到浓度为40%的王水(HCl∶HNO_3=3∶1), 腐蚀时间分别为4和20 min; 时效500和1000 h的HR3C钢均采用10%的草酸($C_2H_2O_4$•$2H_2O$)电解腐蚀, 电解参数约为5 V和3 s.

用MEF4型金相显微镜(OM)观察HR3C钢初始态以及在700和750 ℃时效不同时间的试样的显微组织结构. 采用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)分析初始态及750 ℃时效2000 h的HR3C钢试样中相的成分及分布, 再借助Tecnai G^2 20S型透射电子显微镜(TEM)对后者晶界大尺寸析出相进行选区电子衍射(SAED)分析. 初始态HR3C钢的第二相种类通过EPMA-1600型电子探针确定.

最后采用基于d电子合金理论的新相计算方法(New PHACOMP), 按合金或第二相成分计算平均电子轨道参数值, 预测HR3C钢中σ相的析出倾向.

2　实验结果及讨论

2.1　HR3C钢中的析出相分析

HR3C钢不同热处理状态的微观组织如图1所示. 对比初始态和时效后的HR3C钢试样可以看出, HR3C钢基体上均分布有颗粒状的物质, 时效后颗粒尺寸增大, 数量上也有所增加, 并且晶界更加明

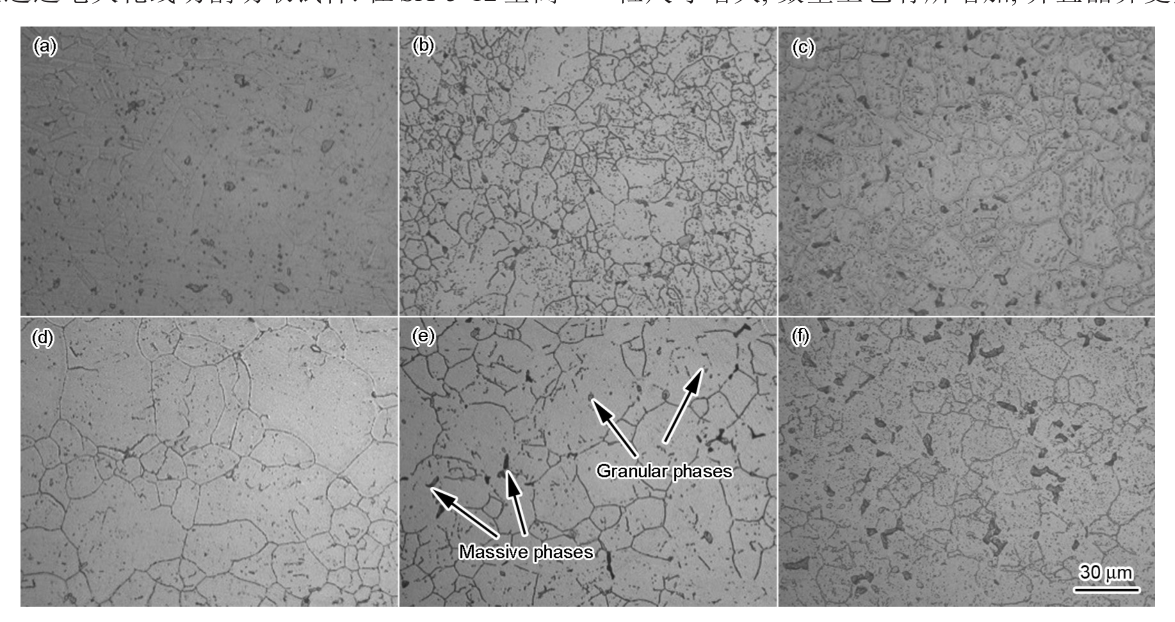


图1　HR3C钢不同热处理状态微观组织OM像

Fig.1 OM images of microstructures for HR3C steel at different heat treatment states

(a) initial　(b) 700 ℃, 1000 h　(c) 700 ℃, 2000 h
(d) 750 ℃, 500 h　(e) 750 ℃, 1000 h　(f) 750 ℃, 2000 h

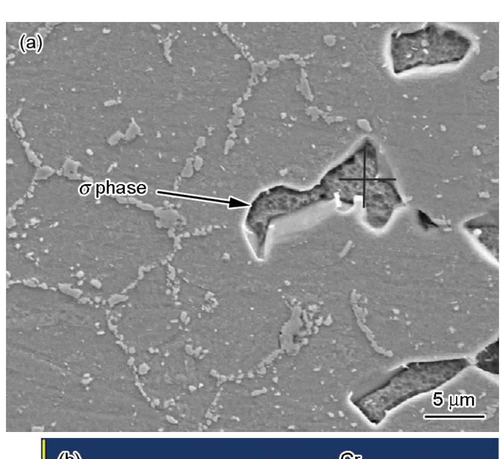
显. 对比在 700 和 750 ℃时效不同时间的试样发现, 当时效时间达 1000 h 时, 有明显的块状第二相在晶界析出, 尺寸较大. 随着时效时间的增加, 该块状析出物有明显的增多和粗化现象.

图 2 为 750 ℃时效 2000 h 的 HR3C 钢试样中晶界处大尺寸析出相的 SEM 像及 EDS 分析结果. 从图 2a 可以看出, 该类相位于晶界, 为不规则的块状, 尺寸 5~10 μm, 其为图 1 中时效后晶界观察到的黑色块状析出相. 该相的 EDS 分析结果如图 2b 所示. 可知其主要成分是 Fe 和 Cr, 并含有少量的 Ni 和 Si, 而且 Fe 与 Ni 的原子分数之和与 Cr 的含量近乎一致. 胡平等[13]研究指出, 在铁基合金中, σ相通常是四方结构, 可以写成 FeCr 和$(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$, 成分可在一定范围内变化, 倾向于在晶界特别是晶界三相点形核, 呈颗粒状或连续膜状分布, 其大量析出会造成晶界的弱化、脆化[14,15]. 根据成分及形貌可以初步判定该相为四方结构的σ相.

图 3 为 750 ℃时效 2000 h 的 HR3C 钢的 TEM 像、SAED 谱及晶界大尺寸析出相的 EDS 分析结果. 由图可见, 该相尺寸约为 10 μm, 形状不规则, 与图 1 和 2 中所示的晶界析出相相似. 根据图 3b 中 EDS 分析结果可知, 该相主要含有 Cr 和 Fe, 也有少量 Ni, 其成分与图 2b 中结果十分相近, 可以确定为同种析出相. 综合该第二相的析出位置、形貌、SAED 谱及 EDS 结果, 最终可以确定该析出相为四方结构的 σ-FeCr 相. 本实验材料为某国产 HR3C 钢, 本课题组的前期工作在住友 HR3C 钢中初步确定σ相的析出[12], 这里给出了更准确的结构性分析结果, 说明 HR3C 钢在 700 和 750 ℃长期时效过程中, σ相的析出行为不是偶然现象. 而在 Fe-Cr-Ni 系中, 当σ相的含量大于或等于 5%, 合金的冲击韧性就显著降低[16], 因而 HR3C 钢在使用过程中σ相的析出问题需要引起重视.

2.2 相计算方法分析影响 HR3C 钢中σ相析出的原因

相计算是一种预测合金中析出拓扑密堆相(TCP)倾向的重要方法, 其理论基础是认为 TCP 相是电子化合物, 电子因素是影响其形成的主要因素. 通过上百种铁基、钴基和镍基高温合金的计算和验证, 表明基于 d 电子合金理论的新相计算(New PHACOMP)方法比建立在电子空穴理论的相计算(PHACOMP)方法预测结果更切合实际[17]. 因此, 本工作采用基于 d 电子合金理论的新相计算方法, 它



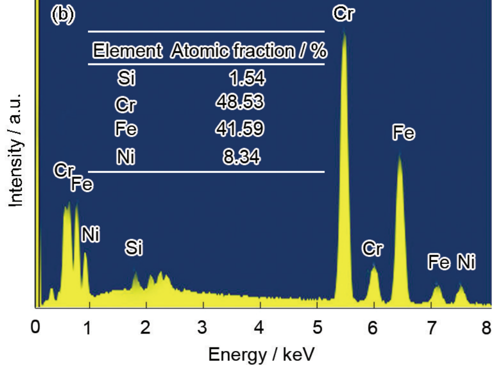


图 2 750 ℃时效 2000 h 后 HR3C 钢的 SEM 像及 EDS 分析

Fig.2 SEM image of HR3C steel after aging at 750 ℃ for 2000 h (a) and EDS analysis of large pieces precipitated phase at the grain boundary (b)

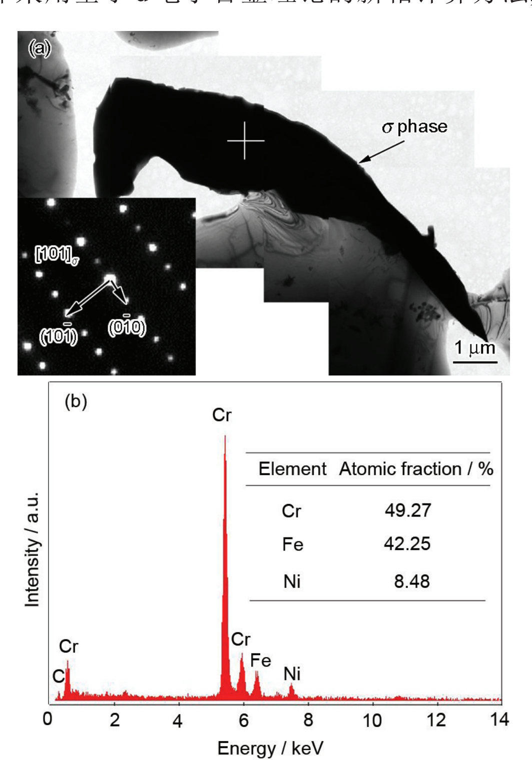


图 3 750 ℃时效 2000 h 后 HR3C 钢晶界大尺寸析出相的 TEM 像和 SAED 谱及 EDS 分析

Fig.3 TEM image and SAED pattern (inset) of large size precipitated phase at grain boundary of HR3C steel after aging at 750 ℃ for 2000 h (a) and EDS analysis of the phase (b)

是以DV-Xa Cluster分子轨道计算为基础发展起来的合金设计方法[18]. 用单一电子轨道参数 Md (合金元素的d轨道能)来表征原子尺寸、电负性及合金化诸因素的综合影响. 按合金(或某一相)成分计算平均 Md 为:

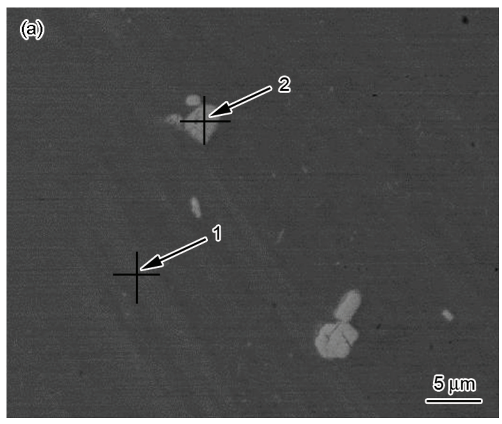
$$\overline{Md} = \sum_{i=1}^{n} X_i (Md_i) \tag{1}$$

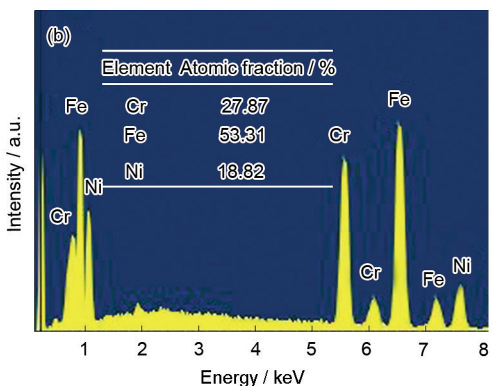
式中, X_i 和 Md_i 分别为合金元素 i 的摩尔分数及 Md.

根据d电子合金理论, 合金元素的 Md 越低越利于相的稳定, 各元素对应的 Md 分别为[19]: Fe 0.858, Ni 0.717, Cr 1.142, Mn 0.957, Si 1.900, Nb 2.117.

铁基高温合金形成σ相的临界值 $\overline{Md}_c$ 为0.900[18], 超过这一临界值, 材料便会有形成σ相的倾向, 且随着 $\overline{Md}$ 的增大, σ相的析出倾向会增大. 根据XRF测得的HR3C钢成分计算得到 $\overline{Md}$ 为0.910, 说明从HR3C钢的整体成分设计上来看, $\overline{Md}$ 值在临界值附近, σ相的析出倾向不是很大. 但是, 本工作表明HR3C钢在700和750 ℃时效1000 h晶界就有比较明显的σ相析出; 前期工作对住友HR3C钢的研究也发现这种晶界大尺寸析出相(在此已确认为σ相)在700 ℃时效2500 h, 750 ℃时效2000 h也有比较明显的析出[20]. 一方面, 说明HR3C钢在700和750 ℃时效过程中析出σ相不是偶然现象; 另一方面, 说明成分相同的2种HR3C钢在相同时效条件下σ相析出所需时间存在明显差异. 本工作的实验温度高于HR3C钢的实际使用温度620~680 ℃[1,21], 其目的是利用高温对时效的加速作用, σ相析出的本质等同于HR3C钢使用过程的实际析出过程, 因而, HR3C钢实际长期服役过程中σ相析出问题非常值得关注.

初始态HR3C钢显微组织及相结构的SEM分析结果如图4所示. 初始态HR3C钢中弥散分布着很多白色第二相颗粒, 尺寸大小不等, 大的近3 μm (图4a), EDS分析其成分主要含有Nb, Cr和N (图4c), EPMA微区成分分析表明该相原子的摩尔分数比为Nb∶Cr∶N=33.045∶31.143∶35.879≈1∶1∶1, 由此可知其应为固溶处理后奥氏体中未完全溶解的CrNbN相[6,7]. 文献[11,15]指出, σ相只有在基体中C和N含量足够低时才能够析出. 初始态HR3C钢中CrNbN相的析出会使得基体中N减少, 为σ相的析出创造了有利条件. 借助相计算方法, 在图4a中选取1和2不同区域, 其EDS结果分别如图4b和c所示. 图4b和c中的成分利用式(1)计算得到: 奥氏体基体区域1的 $\overline{Md}$ 为0.910, 与临界值相近; 区域2的 $\overline{Md}$ 为1.599, 相比区域1大很多. 可知初始态HR3C钢不同区域的 $\overline{Md}$ 值存在着差异. 结合相计算结果推测, 如果排除成分设计对于本工作用HR3C钢与住友HR3C钢析出σ相难易程度的影响, 那么初始态HR3C钢的显微组织或相结构等差异可能是影响后续时效过程σ相析出行为的原因. 但是, 对于影响σ相析出的具体原因仍需进一步研究.





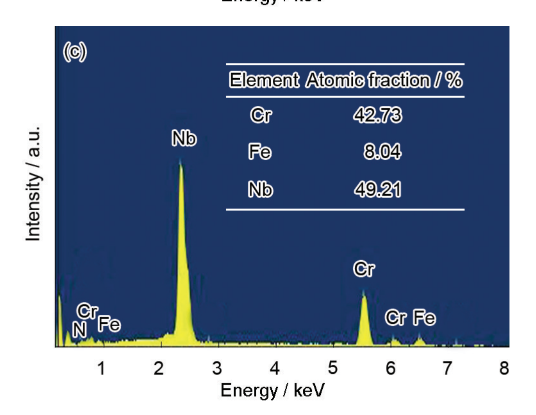


图4 初始态HR3C钢的SEM像及EDS分析

Fig.4 SEM image of microstructure of initial state HR3C steel (a) and EDS analysis of austenitic matrix (point 1) (b) and CrNbN phase (point 2) (c)

3 结论

(1) 通过EDS和SAED分析, 最终确定了HR3C钢在700和750 ℃长期时效过程中在晶界处会析出

四方结构的σ相.

(2) 结合新相计算方法分析初始态HR3C钢, 认为显微组织或相结构等差异可能是影响后续σ相析出行为的原因.

参考文献

[1] Yang F, Zhang Y L, Ren Y N, Li W M. *New Heat-Resistant Steels Welding*. Beijing: China Electric Power Press, 2006: 143
(杨 富, 章应霖, 任永宁, 李为民. 新型耐热钢焊接. 北京: 中国电力出版社, 2006: 143)

[2] Zhou R C, Fan C X. *Electric Power*, 2005; 38(8): 41
(周荣灿, 范长信. 中国电力, 2005; 38(8): 41)

[3] Tang L P. *Appl Energy Technol*, 2007; (10): 20
(唐利萍. 应用能源技术, 2007; (10): 20)

[4] Shirzadi A, Jackson S. *Structural Alloys for Power Plants: Operational Challenges and High-Temperature Materials*. Cambridge: Woodhead Publishing , 2014: 105

[5] Sawaragi Y, Teranishi H, Makiura H, Miura M, Kubota M. *Sumitomo Met*, 1985; 37(2): 166

[6] Bai X, Pan J, Chen G, Liu J, Wang J, Zhang T, Tang W. *Mater Sci Technol-Lond*, 2014; 30(2): 205

[7] Wang B, Liu Z D, Cheng S C, Liu C M, Wang J Z. *J Iron Steel Res Int*, 2014; 21: 765

[8] Sandström R, Farooq M, Zurek J. *Mater Res Innov*, 2013; 17: 355

[9] Igarashi M. In: Yagi K, Merkling G, Kern T U, Irie H, Warlimont W eds., *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group VIII*: *Advanced Materials and Technologies*. Vol.2, Berlin: Springer-Verlag, 2004: 292

[10] Iseda A, Okada H, Semba H, Igarashi M. *Energy Mater*, 2007; 2: 199

[11] Yin Z, Cai H, Liu H G. *Proc Chin Soc Electrical Eng*, 2011; 31(29): 103
(殷 尊, 蔡 辉, 刘鸿国. 中国电机工程学报, 2011; 31(29) : 103)

[12] Fang Y Y, Zhao J, Li X N. *Acta Metall Sin*, 2010; 46: 844
(方园园, 赵 杰, 李晓娜. 金属学报, 2010; 46: 844)

[13] Hu P, Wang Z W, Li Z G. *Guangdong Electric Power*, 2010; 23(5) : 16
(胡 平, 王志武, 李正刚. 广东电力, 2010; 23(5): 16)

[14] Sourmail T, Bhadeshia H K D H. *Mater Sci Technol*, 2005; 36: 23

[15] Sahlaoui H, Sidhom H. *Metall Mater Trans*, 2013; 44: 3077

[16] Talbot A M, Furman D E. *Trans ASM*, 1953; 45: 429

[17] Zhang J S, Cui H, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 1993; 11(3): 1
(张济山, 崔 华, 胡壮麒. 材料科学与工程, 1993; 11(3): 1)

[18] Guo J T. *Physics*, 1982; 11: 661
(郭建亭. 物理, 1982; 11: 661)

[19] Liu Y, Deng B, Chen J S, Zhong Z Y. *J Mater Eng*, 1997; 7: 23
(刘 瑛, 邓 波, 陈金生, 仲增墉. 材料工程, 1997; 7: 23)

[20] Fang Y Y. *Master Thesis*, Dalian University of Technology, 2010
(方园园. 大连理工大学硕士学位论文, 2010)

[21] Masuyama F. *ISIJ Int*, 2001; 41: 612

(责任编辑:毕淑娟)

